

전기화학 에칭 공정을 이용한 스테인리스 스틸 메쉬의 방수 특성 연구

이찬¹ · 김지민² · 김형모^{3*}

¹한국원자력연구원 핵연료안전연구부 선임연구원

²한국교원대학교 기술교육과 조교수

³경상국립대학교 기계공학부 조교수

A Study on Water-Proof Characteristics of a Stainless Steel Mesh by Electrochemical Etching Process

Chan Lee¹, Ji Min Kim² and Hyungmo Kim^{3*}

¹Senior Researcher, Nuclear Fuel Safety Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute

²Assistant Professor, Department of Technology Education, Korea National University of Education

³Assistant Professor, School of Mechanical Engineering, Gyeongsang National University

(Received September 25, 2021 ; Revised October 26, 2021 ; Accepted October 26, 2021)

Abstract – A straightforward, yet effective surface modification method of stainless steel mesh and its interesting anti-wetting characteristics are reported in this study. The stainless steel mesh is electrochemically etched, and the specimen has both micro and nano-scale structures on its surface. This process transforms the two types of mesh specimens known as the regular and dense specimens into hydrophobic specimens without applying any hydrophobic chemical coating process. The fundamental wettability of the modified mesh is analyzed through a dedicatedly designed experiment to investigate the waterproof characteristics, for instance, the penetration threshold. The waterproof characteristics are evaluated in a manner that the modified mesh resists as high as approximately 2.7 times the pressure compared with the bare mesh, i.e., the non-modified mesh. The results show that the penetration threshold depends primarily on the advancing contact angles, and the penetration stop behaviors are affected by the contact angle hysteresis on the surfaces. The findings further confirm that the inexpensive waterproof meshes created using the proposed straightforward electrochemical etching process are effective and can be adapted along with appropriate designs for various practical applications, such as underwater devices, passive valves, and transducers. In general, additional chemical coatings are applied using hydrophobic materials on the surfaces for the applications that require water-repelling capabilities. Although these chemical coatings can often cause aging, the process proposed in this study is not only cost-effective, but also durable implying that it does not lose its waterproof properties over time.



© Korean Tribology Society 2021. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – mesh structure(메쉬 구조물), surface modification(표면 개질), hydrophobic surface(소수성 표면), liquid penetration characteristic(액체 침투 특성), micro/nanostructure(마이크로/나노구조)

*Corresponding author: Hyungmo Kim

Tel: +82-55-772-1629, Fax: +82-55-772-1577

E-mail: hyungmo@gnu.ac.kr

<https://orcid.org/0000-0003-4765-6835>

Nomenclature

θ_s : Static contact angle (deg.) (정적접촉각)

- θ_a : Advancing contact angle (deg.) (전진접촉각)
 θ_r : Receding contact angle (deg.) (후진접촉각)
 γ : Surface tension (N/m²) (표면장력)
 L : Total length of wetted perimeter (m)
 V : Water volume (m³) (물 부피)
 ρ : Density of water (kg/m³) (물 밀도)
 g : Gravitational acceleration (m/s²) (중력가속도)

1. 서 론

연잎효과(Lotus effect)가 재료의 화학적 특성인 소수성 성질과 함께 표면의 미세한 마이크로 / 나노 스케일의 구조가 동시에 작용한 결과라는 것이 밝혀진 이후로, 여러 연구자들은 다양한 방법으로 표면에 미세구조를 형성하고 소수성 물질을 얇게 코팅하는 방식으로 매우 뛰어난 발수 성능을 가진 초소수성 표면을 구현해 왔다[1-3]. 그리고 이렇게 구현된 표면을 실제 디바이스에 적용하면, 자가 세정(Self-cleaning) 효과, 응축 및 비등 열전달 성능 향상, 그리고 유동 저항 감소 등에서 뛰어난 효과를 기대할 수 있는 것으로 알려져 있다[4-8].

또한 이러한 초소수성 미세구조 표면을 실제 산업에 적용하기 위해서는 적용성을 향상시키기 위한 연구 역시 매우 중요해, 산업적으로 적용이 가능한 공정 기술 개발, 내구성 향상 기술, 환경 영향 평가 등의 연구 역시 활발하게 진행되어 왔다[10-12]. 모재와 식각액(etchant)의 화학적인 반응을 이용해 표면에 미세한 구조물을 형성하는 에칭 공정은 모재의 화학적인 특성에 기반하기 때문에 재료에 특화된 공정 기술을 개발해야 한다는 단점이 있지만, 단순 평면이 아닌 복잡한 구조물의 표면 개질이 가능하고, 고가의 장비 없이도 공정 재현성이 우수한 매우 실용적인 기술이다[13].

스테인리스 스틸(Stainless Steel)은 산업적으로 가장 널리 이용되고 있는 재료 중 하나로, 필터, 스크러버, 보호망 등을 위해 다공성의 메쉬 형태로도 흔히 사용된다. 이러한 스테인리스 스틸 메쉬에 방수 특성을 부여할 수 있으면, 수중 센서나 환기창 등 물의 침투를 막으면서 통기성을 유지해야 하는 경우에 널리 활용될 수 있다[14]. 특히, 별도의 화학적 코팅 공정을 거치지 않고 간단하게 방수 특성을 부여할 수 있다면, 공정의 단순화는 물론, 시간 흐름에 따른 성능 하락 우려가 없어 더욱 활용도를 높일 수 있다.

본 논문에서는 추가적인 화학적 코팅 없이 전기화학 에칭 공정을 이용해 방수 특성을 갖는 스테인리스 스틸

메쉬를 제작하고, 개질된 메쉬 구조물의 방수 특성에 대해 연구하였다. 특히 공정 조건에 따라 달라지는 표면의 젖음 특성과 메쉬 구조물의 투과 한계압력 변화에 대해 실험적으로 분석하였다.

2. 실험 방법

2-1. 표면 개질 방법

메쉬 구조물에 방수 특성을 구현하기 위해 이전 연구를 통해 개발된 바 있는, 묽은 왕수를 전해질로 사용하는 전기화학 에칭 공정을 사용하였다[15]. 시편은 STS 304 소재의 스테인리스 스틸 메쉬로, 각각 1 mm × 1 mm 구멍(Regular)과 0.5 mm × 0.5 mm 구멍(Dense)을 갖는 두 가지 종류의 메쉬를 사용하였다.

먼저 표면 개질을 위한 시편을 50 mm × 50 mm으로 절단하고, 아세톤/세탄올 혼합물로 세척하였다. 시편은 양극에, 탄소판은 음극에 서로 평행하게 5 cm 간격에 위치시킨 뒤, 3.6% 농도의 HCl 용액과 1.2% 농도의 HNO₃ 용액이 혼합된 묽은 왕수 환경에서 일정한 직류 전압을 인가한 상태에서 10분간 유지하였다. 에칭이 종료되면, 탈이온수(DI water)로 세정한 후 오븐에서 완전히 건조하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 전기화학 에칭 공정의 개념도를 나타낸다.

2-2. 물 투과 특성 실험

표면 개질을 통해 소수성 성질을 갖는 메쉬의 물 투과 특성을 평가하기 위한 실험을 Fig. 2와 같은 방법으로 수행하였다. 먼저, 눈금이 표시된 원통형 튜브(직경 15 mm)를 접착제를 이용하여 메쉬 시편에 부착한 후, 메

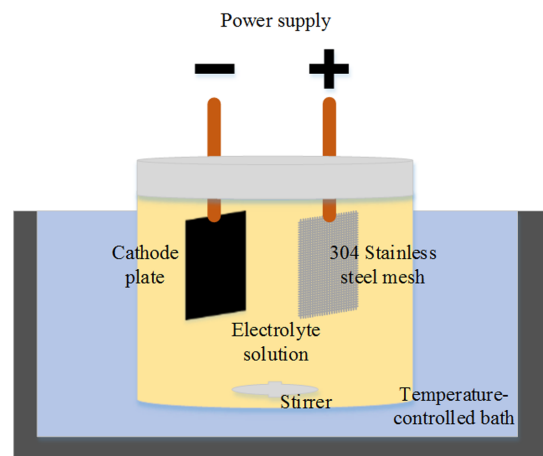


Fig. 1. Schematic drawing of fabrication process.

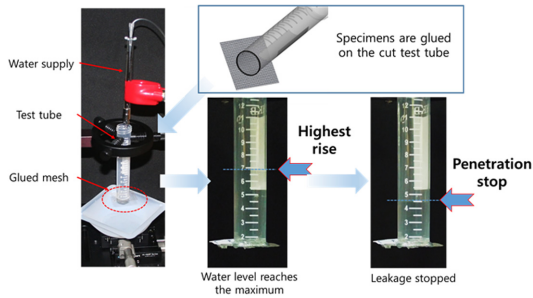


Fig. 2. Experimental set-up for liquid penetration characteristics of modified mesh specimens.

쉬 시편이 바닥에 오도록 위치시키고, 원통형 튜브 내부로 증류수를 천천히 주입하였다. 물이 메쉬 면을 지나 투과가 일어날 때까지 물을 주입하고, 투과가 일어나면 물의 주입을 멈추고 해당 지점의 위치를 투과 한계 (penetration threshold)로 정의하였다. 그리고 물의 투과가 시작된 이후, 지속적으로 물이 투과되다가 일정 수위에서 멈추게 되면, 해당 지점의 위치를 투과 정지(penetration stop)로 정의하였다.

3. 실험 결과

3-1. 개질된 표면의 젖음성 변화

본 연구에서는 표면에 형성된 미세구조의 형상을 변화시키기 위한 주요 변수로 전압을 선정하고, 사전에 수행된 예비 실험을 통해 최종적으로 5V와 10V 조건에서 표면 개질된 시편을 제작하였다.

인가된 전압이 표면구조물에 미치는 영향을 보다 정량적으로 평가하기 위해 먼저 해당 공정 조건을 메쉬가 아닌 평판 (plate) 시편에 적용하였고, 그 결과는 Fig. 3(a)

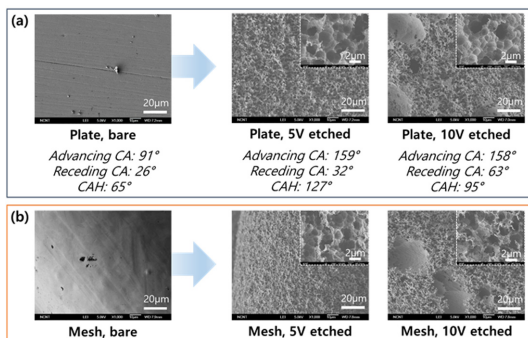


Fig. 3. Surface characteristics including SEM pictures of (a) plate and (b) mesh specimens.

와 같은 미세구조물이 표면에 형성되었다. 아무런 표면 구조물이 없는 상태의 스테인리스 스틸 표면에서의 물의 정적 접촉각(static contact angle, θ)은 87°였으나, 5V 조건과 10V 조건에서 개질된 표면에서는 각각 137°와 141°로 소수성 성질이 강화되는 것으로 나타났다.

고체 표면의 방수 특성은 정적 접촉각보다 동적 접촉각(dynamic contact angle)인 advancing contact angle(θ_a)과 receding contact angle(θ_r)에 의해 결정되게 된다. Plate 샘플을 이용한 표면 개질 결과 θ_a 는 개질 전 91°에서, 개질 후 5V와 10V 조건에서 각각 159°, 158°로 크게 증가하였고, θ_r 는 개질 전 26°에서 5V 조건과 10V 조건에서 각각 32°와 63°로 변화하였다. θ_a 가 5V와 10V 조건 샘플 모두 유사한 값을 보인 것과 달리, θ_r 는 다소 차이가 있는 결과를 보였고, 이에 따라 기존에 65°였던 contact angle hysteresis(CAH)는 5V와 10V 조건 샘플에서 각각 127°와 95°로 나타났다.

Plate 샘플을 개질한 것과 동일한 전기화학 에칭 공정을 메쉬 구조물에 적용한 뒤, 형성된 미세구조를 확인하기 위해 전자주사현미경 (Scanning Electron Microscopy, Hitachi SU6600)을 통해 개질된 시편을 관찰하였고, 결과는 Fig. 3(b)와 같이 서로 유사한 미세 구조물이 표면에 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 메쉬 구조물 표면에서 미시적인 액적의 젖음성을 직접 측정하는 것은 어렵지만, 이와 같은 표면 구조물 간의 비교를 통해, 앞서 plate 샘플에서 측정된 접촉각 특성이 개질된 메쉬 시편에도 그대로 적용될 수 있다고 가정할 수 있었다.

전기화학 에칭 공정을 통해 형성된 표면의 미세구조는 마이크로/나노 스케일을 가지고, 미세구조는 5V 조건에서 10V 조건보다 균일하게 형성됨을 확인하였다.

Fig. 4는 표면 개질 전/후 메쉬 시편에서의 겉보기 접촉각의 변화를 보여준다. 앞서 설명한대로 실험에 사용한 Regular 시편의 hole size는 약 1 mm × 1 mm이고, dense 시편의 hole size는 regular 시편의 1/4 수준인 0.5 mm × 0.5 mm이다. 스테인리스 스틸 메쉬는 기본적으로 소수성 성질을 띠며, 식각 후 두 형상의 메쉬 표면에서 접촉각이 다소 증가하는 것을 확인하였다.

3-2. 물 투과 특성 변화

Fig. 5는 총 6개의 메쉬 시편에 대해, 각각의 물 투과 특성 실험 결과를 나타낸다. Penetration threshold와 penetration stop에 해당하는 높이의 수두압을 계산해, 투과 한계압력과 투과 정지압력을 구하였다. Fig. 5의 그래프에서 내부가 채워진 막대는 투과 한계압력을, 내부가 비워진 막대는 투과 정지압력을 나타낸다.

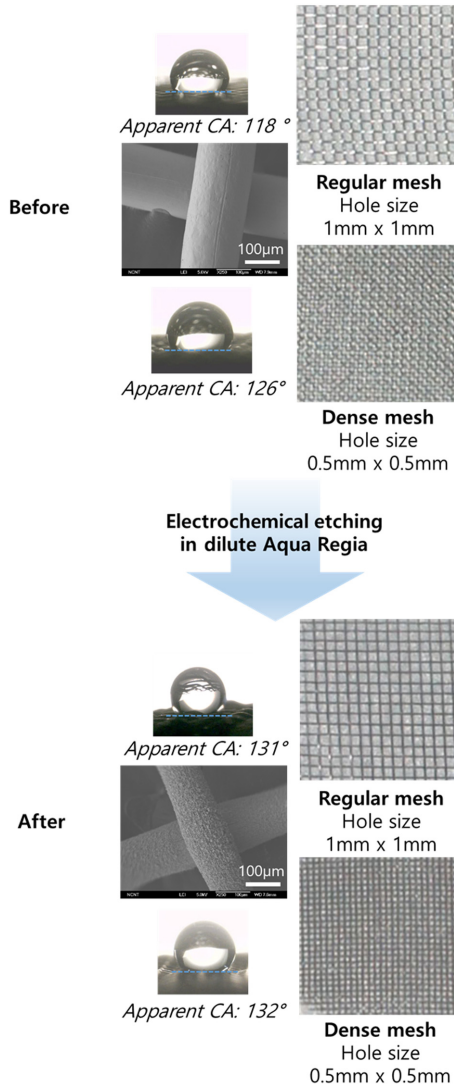


Fig. 4. Mesh specimens before and after surface modification.

실험 결과, 전기화학 에칭 공정으로 개질된 시편이 개질되지 않은 시편(bare)보다 높은 투과 한계압력을 갖는 것으로 확인되었다. 개질된 Regular 시편(1 mm × 1 mm hole)의 경우 5V, 10V 조건에서 각각 bare 시편 대비 2.6배, 2.7배의 한계압력을 보였고, 개질된 dense 시편(0.5 mm × 0.5 mm hole)의 경우 5V, 10V 조건에서 각각 bare 시편 대비 1.9배, 1.8배의 한계압력을 보였다.

동일한 전기화학 에칭 공정 조건하에서는 regular 시편 대비 dense 시편에서 투과 한계압력과 투과 정지압력이 모두 높게 나타났다. 그리고 공정 변수로 설정한 정

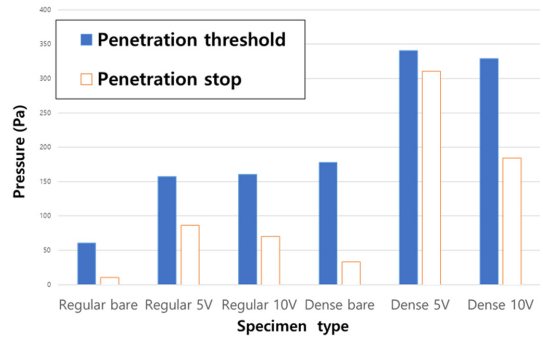


Fig. 5. Result of water penetration experiments.

전압에 따라서는, 5V 조건에서 개질된 시편이 10V 조건에서 개질된 시편 대비 투과 한계압력은 유사한 특성을 보였지만, 투과 정지압력 간의 비교에서는 5V 조건에서 개질된 시편이 더 높은 투과 정지압력을 가짐을 확인할 수 있었다. 5V 조건에서 regular 시편, dense 시편에서 각각 8.2배, 9.3배의 투과 정지압력을 보여주었고, 10V 조건에서는 regular 시편, dense 시편에서 각각 6.6배, 5.5배의 투과 정지압력을 보여주었다.

4. 분석 및 고찰

앞 장에서 설명한 바와 같이, 표면 개질을 통해 향상된 방수 특성에 대해 파악하기 위해 수행한 물 투과 특성 실험 결과를 보면, 개질된 메쉬 시편은 개질되지 않은 시편에 비해 투과 한계압력이 2.7배 가량 높게 나타났다. 이는 전기화학 에칭 공정만을 통해 추가적인 소수성 물질 코팅 없이도 어느 정도 방수 특성을 향상시켰음을 의미한다.

물 투과 특성 실험에서 penetration threshold를 결정하는 힘, 즉, 메쉬가 물방울을 잡아두는 힘(F_1)은 물과 메쉬 구조물 사이의 표면장력에 의해 식 (1)과 같이 정의할 수 있고, 메쉬 구조물을 투과하려는 힘(F_2)은 튜브 내에 존재하는 물의 수두압에 의해 식 (2)와 같이 정의된다.

$$F_1 = \gamma L \cos\theta_s \tag{1}$$

$$F_2 = \rho Vg \tag{2}$$

즉, 실험이 진행됨에 따라 서서히 튜브 내에 담긴 물의 양이 늘어나게 되고, $F_1 < F_2$ 가 되면 더 이상 버티지 못하고 물이 메쉬 구조물을 투과하게 되는 것이다. 이 때 L 은 triple line의 전체 길이를 의미하는 데, 복잡한 메쉬

구조물이 물과 맞닿은 전체 길이를 정확하게 구하기는 매우 어렵지만, 이러한 geometrical factor는 동일한 mesh number를 가지는 시편들 사이에는 거의 같다고 가정할 수 있다. 따라서 실험에서 나타난 penetration threshold는 θ_a 에 의해 결정됨을 알 수 있고, 5V와 10V 조건에서 159°, 158°로 크게 증가한 θ_a 의 효과로 인해 60.4 Pa이던 Regular 시편의 penetration threshold가 5V와 10V 시편에서 각각 157.0 Pa, 160.5 Pa로 증가하였다고 볼 수 있다. 이와 마찬가지로 보다 조밀한 메쉬 구조물을 가지는 Dense 시편에서는 개질 전 178 Pa에서 개질 후, 5V와 10V 조건에서 각각 340.6 Pa, 329.0 Pa로 penetration threshold가 크게 증가하였다.

θ_a 에 의해 결정이 되는 penetration threshold와 달리, penetration stop은 CAH에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다. Plate 개질 실험 결과를 보면, θ_a 가 5V 조건과 10V 조건에서 큰 차이를 보이지 않은 것과 달리, CAH는 개질 전 65°에서 5V 조건과 10V 조건에서 각각 127°와 95°로 차이를 보이는 것으로 나타났다. 물 투과 특성 실험 결과, Regular 시편에서 10.6 Pa에 불과했던 penetration stop은 5V 조건에서 개질 후 86.7 Pa, 10V 조건에서는 69.9 Pa로 나타났고, Dense 시편에서는 개질 전 33.4 Pa에서 5V 조건 개질 후 310.0 Pa, 10V 조건에서는 184.3 Pa로 측정되었다.

메쉬 구조물에서 액체의 투과 현상에 대해 보다 정량적인 평가를 하기 위해서는 더 상세한 실험이 필요하지만, 본 연구에서 수행된 간단한 실험을 통해서도 θ_a 가 penetration threshold를 결정하며, CAH에 의해 penetration stop에 해당하는 특성이 차이를 보임을 확인할 수 있었다. 이를 이용하면 수중 센서나 환기창 등 물의 침투를 막으면서 통기성을 유지해야 하는 적용 분야에서 환경을 고려하여 적절한 방수 특성을 갖도록 설계할 수 있다. 또한, 일반적으로 소수성 표면이 필요한 응용분야에 있어 추가적인 소수성 물질의 화학적 코팅이 필요함을 고려하면, 공정상의 비용적 이점은 물론, 시간이 지남에 따라 방수 특성이 떨어지지 않는 내구성 측면에서 장점을 가지는 것으로 평가할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 스테인리스 스틸 메쉬 표면을 전기화학 에칭 공정을 이용하여 표면에 미세한 구조물을 형성하고, 제작된 메쉬 시편의 방수 특성을 간단한 물 투과 실험을 통해 평가하였다. 묽은 왕수를 전해질로 하는 식각법을 통해 마이크로 및 나노 스케일 구조가 표면에

형성되고, 개질된 표면은 추가적인 폴리머 코팅 없이도 어느 정도 뛰어난 소수성 특성을 가질 수 있음을 확인하였다. 실험에 따르면, 개질된 메쉬 시편은 개질 되지 않은 시편 대비 최대 ~2.7배 높은 물 투과 한계압력 특성을 보여주었고, 이 결과는 수중 밸브와 같이 물의 침투를 막으면서 통기성을 유지해야 하는 응용 분야에서 효과적으로 저렴하면서 에이징(aging)에 의한 소수성 저하에 대한 걱정 없는 방수 메쉬를 제작하는데 활용될 수 있다.

Acknowledgements

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2021R1F1A1049348, 2020M2D2A1A02053653).

References

- [1] Garten, B., "Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces," *Ann. Bot.* Vol. 79, pp. 667-677, 1997.
- [2] Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N., Tsujii, K., "Super-Water-Repellent Fractal Surfaces," *Langmuir*, Vol. 12, No. 9, pp. 2125-2127, 1996.
- [3] Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., Zhu, D., "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial," *Adv. Mat.*, Vol. 14, No. 24, pp. 1857-1860, 2002.
- [4] Kim, S., Kim, K. J., "Dropwise Condensation Modeling Suitable for Superhydrophobic Surfaces," *J. Heat Transf.*, Vol. 133, No. 8, p. 081502, 2011.
- [5] Cheng, J., Vandadi, A., Chen, C.-L., "Condensation heat transfer on two-tier superhydrophobic surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 101, p. 131909, 2012.
- [6] Bhushan, B., Jung, Y. C., Koch, K., "Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, Vol. 25, No. 5, pp. 3240-3248, 2009.
- [7] Surtaev, A. S., Serdyukov, V., Safonov, A. I., "Enhancement of boiling heat transfer on hydrophobic fluoropolymer coatings," *Interfacial Phenom. Heat Transf.*, Vol. 6, No. 3, pp. 269-276, 2018.
- [8] Truesdell, R., Mammoli, A., Vorobieff, P., Swol, F. van, Brinker, C. J., "Drag Reduction on a Patterned Superhydrophobic Surface," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, p. 044504, 2006.
- [9] Deng, X., Mammen, L., Butt, H. J., Vollmer, D., "Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating," *Science*, Vol. 80, No. 335(6064), pp. 67-70, 2012.

- [10] Hong, S.-H., "Fabrication of Hydrophobic Surfaces with Stereolithography", *Tribol. Lubr.*, Vol. 37, No. 1, pp.1-6, 2021, <https://doi.org/10.9725/kts.2021.37.1.1>
- [11] Yan, H., Kurogi, K., Mayama, H., Tsujii, K., "Environmentally Stable Super Water-Repellent Poly(alkylpyrrole) Films," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 117, No. 22, pp. 3519-3522, 2005.
- [12] Wang, D., Sun, Q., Hokkanen, M. J., Zhang, C., Lin, F.-Y., Liu, Q., Zhu, S.-P., Zhou, T., Chang, Q., He, B., Zhou, Q., Chen, L., Wang, Z., Ras, R. H. A., Deng, X., "Design of robust superhydrophobic surfaces," *Nature*, Vol. 582, pp. 55-59, 2020.
- [13] Ohgai, T., Hoffer, X., Gravier, L., Ansermet, J.-Ph., "Electrochemical surface modification of aluminium sheets for application to nano-electronic devices: Anodization aluminium and electrodeposition of cobalt-copper," *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 34, pp. 1007-1012, 2004.
- [14] Cho, D. J., Kim, S. E., Lee, M. C., Lee, J. M., Ko, J. S., "Underwater micro gas detector," *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 188, pp. 347-353, 2013.
- [15] Lee, C., Kim, A., Kim, J., "Electrochemically etched porous stainless steel for enhanced oil retention," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 264, pp. 127-131, 2015.